

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(b)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11)特許番号

第2948206号

(45)発行日 平成11年(1999) 9月13日

(24)登録日 平成11年(1999) 7月2日

(51)IntCl.^a

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

D

10/40

10/40

B

請求項の数4 (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平10-142963

(22)出願日

平成10年(1998) 5月25日

審査請求日

平成10年(1998)10月13日

(73)特許権者 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 赤木 隆一

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

(72)発明者 西村 徹

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

(72)発明者 中西 邦之

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

審査官 天野 斉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系二次電池用負極材料

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素又はその化合物と熱処理で炭化する材料又は炭素材料を非酸化雰囲気下で熱処理してなる負極材料であって、ケイ素30～90重量％と導電性を有する炭素10～70重量％とからなり、実質的にSiCを含まない非水系二次電池用負極材料。

【請求項2】 ラマン分光分析における770及び940cm⁻¹のピーク強度が、525cm⁻¹のピーク強度に対していずれも0.01以下である請求項1記載の非水系二次電池用負極材料。

【請求項3】 ケイ素30～90重量％と導電性を有する炭素10～70重量％とからなり、実質的にSiCを含まない負極材料であって、充電状態における室温での電子スピン共鳴分析において、g値が2.0038の信号が出現しない請求項1又は2に記載の非水系二次電池

2

用負極材料。

【請求項4】 ケイ素30～90重量％と導電性を有する炭素10～70重量％とからなり、実質的にSiCを含まず、かつ充電状態において実質的に炭素にインターカレートしたリチウムを含まない負極と、主としてリチウム遷移金属酸化物からなる正極と、導電性金属からなる集電体と、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を含む固体電解質とからなる非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はケイ素を活物質として用いた非水系二次電池用負極材料、及びそれを用いた

3

非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯電話やノートパソコン等の普及に伴って、リチウムイオンを挿入放出可能な正極活物質及び負極活物質を含む高容量なリチウム二次電池が注目されているが、その中でも特に省スペースな薄型の角型電池の需要が高まっている。現在の角型電池では、電極面積を大きくすることにより電池反応の効率を上げる目的から、電極活物質、バインダー及び導電材等を混合した塗料を帯状の金属箔上に塗布した正負両極が用いられ、これらがセパレータとともに巻回された後、押し潰されて電池缶に収納されている。

【0003】負極活物質としては、従来、コークス（例えば特開昭62-122066号、特開平1-204361号公報）やガラス状炭素（特開平2-66856号公報）等の非晶質炭素、天然（特公昭62-23433号公報）又は人造（特開平4-190555号公報）の黒鉛等の炭素材料が提案されている。しかし、非晶質及び結晶質のいずれの炭素材料を用いた場合においても、単位体積当たりの容量が十分ではなく、さらなる性能の向上が望まれている。

【0004】そこで、単位体積当たりの容量を大きくするため、ケイ素又はその化合物を負極活物質として用い、負極を構成する試みがなされている。例えば、特開平7-29602号公報には、 $Li \cdot Si (0 \leq x \leq 5)$ を負極活物質として用い、導電材のグラファイトとバインダーを加えて成型してペレットとし、導電性接着剤を集電体として負極を製造する方法が、また特開平5-74463号公報には、シリコン単結晶を活物質として用いニッケルメッシュで挟むことにより負極を製造する方法が開示されている。

【0005】しかしながら、単位体積当たりの容量を大きくするため、ケイ素を活物質とする負極を構成しようとしても、必ずしも高い容量は得られず、またサイクル寿命が良くないという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、ケイ素を活物質として含む負極において、容量が大きく、さらに充放電のサイクル特性に優れた非水系二次電池用負極材料を提供することを目的とした。

【0007】上記の目的を達成するため、本発明はラマン分光分析及び電子スピン共鳴分析から得られる分析値で規定されるケイ素及び炭素材料からなる複合粒子を負極材料として用いると、上記課題を解決できることを見出して完成させたものである。すなわち、本発明の非水系二次電池用負極材料は、上記ケイ素又はその化合物と熱処理で炭化する材料又は炭素材料を非酸化雰囲気下で熱処理したものであって、ケイ素と導電性を有する炭素とからなり、実質的にSiCを含まないことを特徴とするものである。

4

【0008】リチウムイオンを挿入放出せず容量を持たないSiCが存在しないため、熱処理時のケイ素のロスがなく高い容量が得られる。

【0009】また、ラマン分光分析におけるSiCに帰属される770及び940 cm^{-1} のピーク強度が、Siに帰属される525 cm^{-1} のピーク強度に対していずれも0.01以下であることが好ましい。

【0010】また、本発明の非水系二次電池用負極材料は、充電状態における室温での電子スピン共鳴分析において、グラファイトにインターカレートしたリチウムに帰属されるg値が2.0038の信号が出現しないことが好ましい。実質的にグラファイトにインターカレートしたリチウムが存在しないことにより、炭素の低い容量に規定されることなく、高い容量が得られる。

【0011】ここで、信号が出現するとは、充電前には見られなかった線幅が20mT（テスラ）以下で、かつg値が2.0033から2.0040のピークがS/N比2以上で観測されることをいうものとする。

【0012】

【0013】また、上記熱処理温度は、ケイ素と炭素材料との反応によるSiCの生成を抑制するため、1500℃以下の600～1400℃であることが好ましい。

【0014】また、上記負極材料におけるケイ素の含有率は30～90重量%、及び炭素材料の含有率は10～70重量%であり、特にそれぞれ50～90重量%及び10～50重量%であることが好ましい。

【0015】本発明の非水系二次電池は、ケイ素と導電性を有する炭素からなり、実質的にSiCを含まず、かつ充電状態において実質的に炭素にインターカレートしたリチウムを含まない負極と、主としてリチウム遷移金属酸化物からなる正極と、導電性金属からなる集電体と、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を含む固体電解質とからなることを特徴とするものである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いる複合粉末の製造に用いるケイ素としては、結晶質、非晶質のいずれも用いる事ができ、ケイ素を含む化合物であっても良い。ケイ素化合物としては、酸化ケイ素などの無機ケイ素化合物や、シリコン樹脂、含ケイ素高分子化合物などの有機ケイ素化合物様の非酸化雰囲気中で分解又は還元されてケイ素に変化し得る材料が挙げられる。これらの中でも、特にケイ素（単体）、が好ましい。ケイ素粉末の純度は特に限定されるものではないが、十分な容量を得るためケイ素含有率90重量%以上であることが好ましく、経済性から99.999重量%以下のものが好ましい。ケイ素粉末の粒子径は特に限定されないが、ハンドリングや原料価格、負

5

極材料の均一性の観点から、平均粒子径 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下のものが好適に用いられる。

【0017】複合粉末は、ケイ素粉末を、炭素材料又は熱処理により炭化する材料の存在下、非酸化雰囲気下で、ケイ素が溶融しない範囲で十分な焼結が起こる範囲、すなわち $600\sim 1400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $800\sim 1200^\circ\text{C}$ で熱処理することによる作製する。ここで用いる炭素材料としては、コークス、ガラス状炭素、黒鉛及びピッチの炭化物及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0018】また、熱処理で炭化する材料としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、キシレン樹脂等の熱硬化性樹脂、ナフタレン、アセナフチレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合系多環炭化水素化合物又はその誘導体、あるいは上記化合物の混合物を主成分とするピッチ等が挙げられるが、ピッチが好ましい。

【0019】また、電極の膜厚の均一性を維持するとともに、強度を確保し、さらに内部抵抗を大きくしないためには、電極の厚さは $10\sim 2000\mu\text{m}$ が好ましい。

【0020】本発明の正極活物質として用いられる正極材料は、従来公知の何れの材料も使用でき、例えば、 $\text{Li}\cdot\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}\cdot\text{NiO}_2$ 、 MnO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}\cdot\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 TiS_2 等が挙げられる。

【0021】本発明に使用される非水電解質は、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせ調整されるが、これら有機溶媒や電解質はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンメチルフォルメイト、ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソフラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1, 2-ジクロロエタン、4-メチル-2-ペンタノン、1, 4-ジオキサン、アニソール、ジグライム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等である。これらの溶媒はその1種を単独で使うことができるし、2種以上を併用することもできる。

6

【0022】電解質としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}\equiv\text{N})_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiAlCl_4 等が挙げられ、これらの1種を単独で使うこともできるし、2種以上を併用することもできる。

【0023】本発明に使用される高分子固体電解質は、上記の電解質から選ばれる電解質を以下に示す高分子に固溶させたものを用いることができる。例えば、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドのようなポリエーテル鎖を有する高分子、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクタムのようなポリエステル鎖を有する高分子、ポリエチレンイミンのようなポリアミン鎖を有する高分子、ポリアルキレンスルフィドのようなポリスルフィド鎖を有する高分子が挙げられる。また、本発明に使用される高分子固体電解質として、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレンオキシド等の高分子に上記非水電解液を保持させ上記高分子を可塑化させたものを用いることもできる。

【0024】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

【実施例1】結晶質で平均粒子径 $1\mu\text{m}$ の珪素粉末（純度99.9%、高純度化学研究所製）80部とグラファイト及びピッチ樹脂の混合物（グラファイト90部/ピッチ樹脂10部、大阪化成製グラファイトン）20部を混合し、窒素雰囲気下、 1100°C で3時間焼成して、原料粉末を得た。原料粉末30部に、ポリフッ化ビニリデンのn-メチル-2-ピロリドン溶液（5重量%）70部を加えて、ペイントシェーカーで30分間混合しスラリー状とした。アプリケーション（ギャップ $500\mu\text{m}$ ）を用いてこのスラリーを銅箔（厚さ $20\mu\text{m}$ ）上に塗布し、 80°C で30分間乾燥した後、直径2cmの円形に裁断して、平板プレス機で $1\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力をかけて圧着し、塗膜を得た。塗膜を窒素雰囲気下、 800°C で1時間焼成して、負極を得た。ラマン分光法により、この負極のラマンシフトを解析した結果、 525cm^{-1} において強度 5000cps のピークを観測したが、 770 及び 940cm^{-1} においては強度 50cps 以上のピークは観測されなかった。

【0025】コバルト酸リチウム88部、アセチレンブラック6部及びポリテトラフルオロエチレン樹脂6部からなる混合物を成形型に入れ、 $1\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で成形し、直径2cmの円盤状の正極を得た。電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比1:1）に六フッ化リン酸リチウムを溶解させ $1\text{mol}/\text{l}$ としたもの（三菱化学製ソルライト）を用いた。また、セパレータには、厚さ $25\mu\text{m}$ の多孔性

7

ポリエチレンフィルム（旭化成製）を用いた。

【0026】上記部材を用いてコイン電池を作製し、36時間室温でエージングの後、充放電試験を行った。初期の放電容量は47mAh（負極単位重量当り600mAh/g）、30サイクル後の放電容量46.1mAhであった。また、充電状態の負極をアルゴン雰囲気中で取り出し、銅箔を取り除いて室温で電子スピン共鳴測定を行った結果、観測された線幅20mT以下、S/N比2以上の信号はg値が2.0021のもののみであった。このg値の信号は、金属に近い状態のリチウムでケイ素にインターカレートしているものと考えられる。

【0027】

【比較例1】原料粉末調製時の焼成温度を1600℃にした以外は、実施例1と同様の方法で負極を作製した。ラマン分光法により解析した結果、525、770及び940cm⁻¹において、それぞれ1000、200及び350cpsのピークが観測された。この負極を用いてコイン電池を作製し、充放電試験を行った。初期の放電容量は7.8mAh（負極単位重量当りでは、100mAh/g）、30サイクル後の放電容量は0.6mAhであった。

【0028】

【比較例2】原料粉末調製時の珪素粉末と、グラファイト及びピッチ樹脂の混合粉末との混合割合を20部：80部とした以外は、実施例1と同様の方法で負極を作製した。コイン電池を作製し、充放電試験を行った。初期の放電容量は18mAh（負極単位重量当りでは、230mAh/g）、30サイクル後の放電容量は、17.

8

1mAhであった。また、充電状態の負極を実施例1と同様に電子スピン共鳴測定を行った結果、充電前には見られなかったg値が2.0038、S/N比200、線幅3mTの信号が観測された。

【0029】以上の説明から明らかなように、本発明においては、ケイ素又はその化合物と熱処理で炭化する材料又は炭素材料を非酸化雰囲気下で熱処理したものである、ケイ素と導電性を有する炭素とからなり、実質的にSiCを含まない負極材料を用いることにより、容量を持たないSiCが存在しないため、高い容量が得られ、かつ充放電のサイクル特性が向上した非水系二次電池が得られる。さらに、リチウムがインターカレートせず、実質的に容量を有しない炭素材料を用いることにより、炭素材料の低い容量に規定されない高い容量を有する非水系二次電池が得られる。

【要約】

【課題】 ケイ素を活物質として含む負極において、容量が大きく、サイクル特性に優れた非水系二次電池用負極材料を提供する。

【解決手段】 ケイ素と導電性を有する炭素とからなり、ラマン分光分析におけるSiCに帰属される770及び940cm⁻¹のピーク強度が、Siに帰属される525cm⁻¹のピーク強度に対していずれも0.01以下である、実質的にSiCを含まない負極材料を用いる。又は充電状態における室温での電子スピン共鳴分析において、グラファイトにインターカレートしたLiに帰属されるg値が2.0038の信号が出現しない負極材料を用いる。

フロントページの続き

(72)発明者 塩屋 靖
栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽 花王株式会社研究所内

(56)参考文献 特開 平9-249407 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-339796

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.	H01M 4/58
	H01M 4/02
	H01M 4/04
	H01M 10/40

(21)Application number : 10-142963

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 25.05.1998

(72)Inventor : AKAGI RYUICHI
NISHIMURA TORU
NAKANISHI KUNIYUKI
SHIOYA YASUSHI

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode material for a nonaqueous secondary battery increasing capacity and having an excellent cycle characteristic in a negative electrode containing silicon as an active material.

SOLUTION: This battery uses the negative electrode material which is composed of silicon and conductive carbon, and does not substantially include SiC, and in which the peak intensities of 770 and 940 cm⁻¹ belonging to SiC in Raman spectroscopy are less than 0.01 of the peak intensity of 525 cm⁻¹ belonging to Si. Alternatively, the battery uses the negative electrode material in which the signal having g-value of 2.0038 belonging to Li intercalated into graphite does not appear in electron spin resonance analysis at room temperature under the charged condition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2948206

[Date of registration] 02.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office